

⑫ 公開特許公報(A) 平3-12337

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)1月21日

C 03 C 3/095
H 01 J 29/86Z 6570-4G
7525-5C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 陰極線管パネルガラス

⑯ 特 願 平1-147342

⑰ 出 願 平1(1989)6月9日

⑱ 発 明 者 三 和 義 治 滋賀県近江八幡市古川町1500番16

⑲ 発 明 者 旭 和 彦 滋賀県大津市瀬田3丁目1番2号

⑳ 出 願 人 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

陰極線管パネルガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%表示で本質的に下記組成

SiO ₂	45.0	～	60.0
Al ₂ O ₃	0	～	4.0
Li ₂ O	0.2	～	3.0
Na ₂ O	1.0	～	5.5
K ₂ O	6.0	～	13.5
MgO	0	～	4.0
CaO	0	～	4.0
SrO	3.0	～	14.0
B ₂ O ₃	8.0	～	20.0
ZnO	5.5	～	12.0
ZrO ₂	0	～	2.0
TiO ₂	0	～	3.0
CeO ₂	0.1	～	2.0
Sb ₂ O ₃	0	～	0.5
P ₂ O ₅	0	～	2.0

を有し、Na₂O重量% / (Na₂O重量% + K₂O重量%) = 0.14～0.28であり、0.6 μmの波長でX線吸収係数が34 cm⁻¹以上であることを特徴とする陰極線管パネルガラス。

(2) 重量%表示で本質的に下記組成

SiO ₂	47.0	～	58.0
Al ₂ O ₃	1.0	～	3.0
Li ₂ O	0.5	～	2.5
Na ₂ O	2.0	～	5.0
K ₂ O	7.0	～	13.0
MgO	0	～	3.0
CaO	0	～	3.0
SrO	5.0	～	10.0
B ₂ O ₃	10.0	～	16.0
ZnO	5.5	～	10.0
ZrO ₂	0	～	1.9
TiO ₂	0	～	2.0
CeO ₂	0.1	～	1.0
Sb ₂ O ₃	0	～	0.4
P ₂ O ₅	0	～	1.0

を有し、 Na_2O 重量% / (Na_2O 重量% + K_2O 重量%) = 0.19~0.28であり、0.6 Å の波長でX線吸収係数が 34cm^{-1} 以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の陰極線管パネルガラス。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、カラーテレビジョン管や投写管等に用いられる陰極線管パネルガラスに関するものである。

〔従来技術とその問題点〕

カラーテレビジョン管は、電子放射手段である陰極とこれを囲うファンネル及び映像が写し出されるパネルとから構成され、陰極から出た電子線はパネルの内面に設けられた蛍光体を発光させてパネルに映像を写し出すが、この際制動X線が発生し、これがパネルを通過して管外に漏れると人体に危険であるためパネルガラスにはX線吸収能が高いことが要求される。

現在、0.6 Å の波長でのX線吸収係数が28~29

cm^{-1} のガラスがパネルガラスとして使用されており、このガラスにはX線吸収成分としてSrO、BaO、ZrO₂等が含有されている。パネルガラスのX線吸収能力は、ガラスのX線吸収係数とガラスの厚みによって決定され、パネルの軽量化を計るためにはガラスの厚みを薄くする必要があるが、その場合ガラスのX線吸収係数をより高めなければならない。X線吸収成分としてはPbOが最も吸収能が高い成分であるが、PbOを含有するガラスは電子線及びX線照射によって、ブラウニングと呼ばれる着色を生じるので好ましくない。従ってPbOの含有を避けてガラスのX線吸収係数を更に高める場合には、SrO、BaO、ZrO₂等のX線吸収成分を多量含有させる必要があるが、一方これらの成分が多いと液相温度が上昇してガラスが失透しやすくなり、ガラスの成形が困難になるという問題が生じる。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、0.6 Å の波長でX線吸収係数が 34cm^{-1} 以上であり、X線、電子線、紫外線によ

る着色が少なく、特に電子線によるブラウニング現象に対して高い抵抗性を有し、しかも液相温度が低いため失透しにくく溶融成形性に優れた陰極線管パネルガラスを提供するものである。

〔発明の構成〕

本発明者等は、特に電子線によるブラウニングに対して抵抗性のあるガラスの研究を進めていくなかで、電子線によるガラスの着色はガラスを構成する成分のみならず、 Na_2O と K_2O の2成分の混合割合によっても大きく影響を受けることを見出した。

本発明に係る陰極線管パネルガラスは電子線によるブラウニングに対する抵抗性をはじめとしてX線吸収能、X線、紫外線による耐ブラウニング性、溶融性、成形加工性、熱膨張率、電気的特性、失透特性等にも留意して各成分の割合及び Na_2O と K_2O の混合割合を厳密に規制したものであり、重量%表示で本質的に下記組成

SiO_2	45.0	~	60.0
Al_2O_3	0	~	4.0

Li_2O	0.2	~	3.0
Na_2O	1.0	~	5.5
K_2O	6.0	~	13.5
MgO	0	~	4.0
CaO	0	~	4.0
SrO	3.0	~	14.0
BaO	8.0	~	20.0
ZnO	5.5	~	12.0
ZrO_2	0	~	2.0
TiO_2	0	~	3.0
CeO_2	0.1	~	2.0
Sb_2O_3	0	~	0.5
P_2O_5	0	~	2.0

を有し、 Na_2O 重量% / (Na_2O 重量% + K_2O 重量%) = 0.14~0.28であることを特徴とする。

またより好ましくは本質的に下記組成

SiO_2	47.0	~	58.0
Al_2O_3	1.0	~	3.0
Li_2O	0.5	~	2.5
Na_2O	2.0	~	5.0

K ₂ O	7.0	～	13.0
Rb ₂ O	0	～	3.0
CaO	0	～	3.0
SrO	5.0	～	10.0
BaO	10.0	～	16.0
ZnO	5.5	～	10.0
ZrO ₂	0	～	1.9
TiO ₂	0	～	2.0
CeO ₂	0.1	～	1.0
Sb ₂ O ₃	0	～	0.4
P ₂ O ₅	0	～	1.0

を有し、 Na_2O 重量％／(Na_2O 重量％＋ K_2O 重量％)
＝0.19～0.28であることを特徴とする。

本発明の陰極線管パネルガラスの組成範囲を上記のように限定したのは以下の理由による。

SiO_2 はガラスのネットワークフォーマーであるが、45.0％より少ない場合はガラスの粘度が低下すると共に化学的耐久性が悪くなる。60.0％より多い場合はガラスの粘度が高くなりすぎて熔融成形が困難になる。

MgO 及び CaO は主にガラスの粘性曲線を調整するため各々4％まで含有される。

SrO はガラスのネットワークモディファイヤーとして安定したガラスを得るために重要であり、かつX線吸収能も高いが、3.0％より少ない場合は上記効果が得られず、14.0％より多い場合は結晶が析出しやすくなると共に液相温度が高くなり成形時に失透しやすくなるため好ましくない。

BaO も SrO と同様ガラスのネットワークモディファイヤーとして、またガラスのX線吸収能を高めるために含有されるが、8.0％より少ない場合は上記効果が得られず、20.0％より多い場合は結晶が析出しやすくなる。

ZnO はガラスのX線吸収能を高めると共にアルカリ溶出量を抑えるのに効果があるが、5.5％より少ない場合は高いX線吸収係数を維持するために SrO 、 BaO 、 ZrO_2 を多量に含有させる必要が生じ、そのため液相温度が高くなってガラスの成形が困難になり、12.0％より多い場合は失透温度が高くなる。

Al_2O_3 は耐水性向上のため添加できるが、4.0％より多い場合はガラスの粘度が高くなりすぎて熔融成形が困難になる。

Li_2O は電子線によるブラウニングを抑制すると共にガラスの熔融性を向上させ、かつ熱膨張係数を高める成分であるが、0.2％より少ない場合は上記効果が得られなくなる。3.0％より多い場合はガラスが失透し易くなり、また Li_2O 原料自体が高価であるためコストの面からも多量含有することとは好ましくない。

Na_2O と K_2O も Li_2O と共にガラスの熔融性を向上させる成分であるが、 Na_2O が1.0％、 K_2O が6.0％より少ない場合はガラスの粘性が高くなりすぎて熔融成形が困難となる。また本発明においては電子線による着色を少なくするため Na_2O 重量％／(Na_2O 重量％＋ K_2O 重量％)が0.14～0.28であることが条件であるが、 Na_2O が5.5％より多い場合はこの範囲を満足しがたくなり、 K_2O が13.5％より多い場合はガラスの熱膨張係数が高くなりすぎる。

ZrO_2 はガラスのX線吸収能を高めるために添加できるが、2.0％より多い場合はガラスの表面失透温度(空気、白金、耐火物との界面での液相温度)が高くなり、表面に失透が起こりやすくなる。また表面失透温度が高くなると、ガラス内部での液相温度が高い場合と同様にガラスの成形が困難となるため好ましくない。

TiO_2 はガラスの紫外線及びX線による着色を防ぐために添加できるが、3.0％より多い場合はガラスの光線透過率が低下するので好ましくない。

CeO_2 はX線による着色防止効果に優れていると共に清澄剤としての効果があるが、0.1％より少ない場合は上記効果が得られず、2.0％より多い場合は失透しやすくなり、また可視部短波長域の光透過率が低下するので好ましくない。

Sb_2O_3 はガラスの清澄剤として添加できるが、0.5％より多い場合はガラスの表面失透が著しくなる。

P_2O_5 は失透傾向を抑えるために添加できるが、2.0％より多い場合は液相の分離現象が起きて逆

に失透しやすくなる。

また本発明においては上記成分以外にもガラスの溶融性向上のために B_2O_3 、Fを、さらにガラスの色調を調整するため NiO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Cr_2O_3 等の着色成分を添加することが可能である。

しかしながら先記したように PbO を含有すると電子線及びX線による着色を起こしやすくなるので導入すべきではない。

〔実施例〕

以下に本発明の実施例を比較例と共に説明する。

次表は実施例及び比較例のガラス組成、 Na_2O 重量% / (Na_2O 重量% + K_2O 重量%)の比率、X線吸収係数、電子線着色、液相温度、表面失透温度を示したものである。

以下 余 白

組成 試料No.	実 施 例					比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	52.3	55.4	51.6	51.9	52.4	55.1	53.3	55.5	60.0
Al_2O_3	2.0	1.5	2.5	1.8	2.2	0.6	2.0	1.2	2.0
Li_2O	1.4	0.8	1.5	1.6	1.3	0.9	1.5	1.2	1.0
Na_2O	3.3	2.4	3.0	3.0	3.3	4.2	5.4	2.9	3.3
K_2O	9.4	9.7	9.0	8.7	8.5	8.8	5.3	9.3	9.4
MgO	—	—	0.5	—	—	0.5	—	—	—
CaO	—	1.0	1.0	—	—	2.5	—	—	—
SrO	7.3	6.0	8.0	7.5	7.0	9.3	7.3	8.2	5.5
BaO	14.9	12.0	13.5	15.3	14.5	10.5	14.9	15.4	12.0
ZnO	7.5	8.0	8.0	7.7	8.5	6.0	7.5	0.5	1.0
ZrO_2	1.0	1.5	0.5	1.4	0.8	0.3	1.5	4.0	1.5
Ti_2O_3	0.5	0.8	0.2	0.4	0.5	0.6	0.5	0.3	0.2
CeO_2	0.6	0.3	0.5	0.5	0.4	0.6	0.6	0.3	0.3
Sb_2O_3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.3
P_2O_5	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	3.5
$\frac{Na_2O}{(Na_2O+K_2O)}$	0.26	0.20	0.25	0.26	0.28	0.32	0.50	0.24	0.26
X線吸収係数 ($0.6\text{\AA}, \text{cm}^{-1}$)	34.1	35.4	37.7	39.1	37.4	36.2	38.0	38.6	37.2
電子線着色	8	7	10	6	9	38	51	11	75
液 相 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	845	838	841	849	838	843	857	970	844
表面失透温度 ($^{\circ}\text{C}$)	880	870	875	882	865	879	887	1190	869

表中の試料No.1～5は本発明の実施例であり、試料No.6～9は比較例である。

表に示したNo.1～9の試料は次のように調製した。

各試料のガラス組成になるように調合した原料バッチを白金ルツボに入れ約1450℃で4時間溶融した。均質なガラスを得るために途中白金攪拌棒で5分間攪拌を行い脱泡した後、金型に流し込んで板状体に成形した。次いで徐冷した後、金型から取り出し、研磨して $20 \times 30 \times 5 \text{ mm}$ の寸法の試料片を作成し、これを用いてX線吸収係数、電子線着色、液相温度及び表面失透温度をそれぞれ測定した。

その結果 Na_2O 重量% / (Na_2O 重量% + K_2O 重量%)が0.28より大きい試料No.6及び7は電子線着色が各々38及び51であり、電子線によるブラウニング現象を生じる可能性が大きいことがわかった。また ZnO を0.5%、 ZrO_2 を4.0%含有する試料No.8は液相温度及び表面失透温度が高いため、溶融成形性が悪く、さらに PbO を3.5%含有する試料

No.9は、電子線着色が75であり、最も電子線によるブラウニング現象が生じやすいことがわかった。

それに対し本発明の実施例である試料No.1～5は、電子線着色が6～10と小さいため電子線によるブラウニング現象を生じる可能性が小さく、また液相温度が849℃以下、表面失透温度が882℃以下と低いため溶融成形性に優れていた。

尚、電子線着色の測定方法は以下のとおりである。

予め透過率を測定した各試料ガラスに 3000\AA の厚みのアルミニウムを蒸着してカラーテレビジョン管のシャドーマスクにワイヤーで固定した後、電子銃から印加電圧30kV、電子ビームの電流密度 $3 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ の条件で電子線を試料ガラスに50時間照射した。その後、ワイヤーから試料ガラスを取りはずし、蒸着アルミニウムを除去して透過率を測定し、照射前後の波長 400 nm における透過率差を求め、その値を表に示した。

また液相温度及び表面失透温度の測定方法は以下のとおりである。

まず、各試料ガラスを粉砕し、この粉砕物の中で32メッシュは通過するが48メッシュは通過しない粉砕物だけを取り出し、水洗いした後、乾燥して白金ボート内へ移した。この白金ボートを700～1200℃の温度勾配のついた電気炉内に入れて、48時間熱処理した後、白金ボートを取り出し、放冷してから試料ガラスを白金ボートから取り出した。次いでこの試料ガラスを偏光顕微鏡で観察してガラスの底部から約2mm上方の部分において結晶が析出している部分と析出していない部分との境界を見出し、その境界の位置に対応する電気炉内の温度を求め液相温度とした。また同じようにガラスの表面において結晶が析出している部分と析出していない部分との境界を見出し、その位置のあった電気炉内の温度を求め表面失透温度とした。

〔発明の効果〕

以上のように本発明のガラスは、高いX線吸収能を有すると共に電子線によるブラウニング現象に対して高い抵抗性を有し、また液相温度及び表

面失透温度が低いため熔融成形が容易であるためカラーテレビジョン管や投写型パネルガラスとして好適である。

特許出願人 日本電気硝子株式会社
代表者 岸 田 清 作